

اثرهای خطی و ناخطی رامان

د. ا. لانگ

طیف بینی خطی رامان

هنگامی که تابشی تکفام با عدد موجی $\bar{\nu}_0$ به سیستمهایی نظیر گازها و مایعات شفاف و عاری از گردوغبار، یا جامدات کاملاً شفاف نوری برخورد کند، قسمت اعظم آن بدون تغییر عبور می‌کند، اما بخشی از آن پراکنده می‌شود. تابش پراکنده شده نه فقط شامل تابش با طول موج $\bar{\nu}_0$ است، بلکه تابشی با جفت اعداد موجی جدید از نوع $\bar{\nu}_M \pm \bar{\nu}_0$ نیز با آن توأم است. در سیستمهای مولکولی، اعداد موجی $\bar{\nu}_M$ در محدودهٔ مربوط به جهشهای بین ترازهای چرخشی، ارتعاشی و الکترونی واقع است. خصوصیات تابش پراکنده شده از نظر قطبش معمولاً با تابش اولیه تفاوت دارد، و شدت و قطبش تابش پراکنده شده هر دو به جهت مشاهده بستگی دارند. آن بخش از تابش پراکنده شده که با تغییر عدد موجی همراه است به افتخار رامان پراکندگی رامان نامیده می‌شود. این پدیده اولین بار در سال ۱۹۲۸ توسط رامان و همکارش کریشنا در مایعات مشاهده شد. در طیف تابش پراکنده شده، اعداد موجی جدید اصطلاحاً خطوط یا نوارهای رامان نام گرفته‌اند. به آن دسته از نوارهای رامان که در اعداد موجی کمتر از عدد موجی تابش اولیه واقع‌اند (یعنی از نوع $\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_M$) نوارهای استوکس اطلاق می‌شود، و آن دسته که به اعداد موجی بالاتر از عدد موجی تابش اولیه (یعنی از نوع $\bar{\nu}_0 + \bar{\nu}_M$) تعلق دارند، به عنوان آنتی استوکس مشهورند. هر یک از نوارهای رامان نه تنها توسط عدد موجی مطلق آن $\bar{\nu}_M \pm \bar{\nu}_0$ ، بلکه همچنین از روی مقدار جا به جایی عدد موجی آن $|\Delta\bar{\nu}|$ نسبت به $\bar{\nu}_0$ مشخص می‌شود به قسمی که

$$|\Delta\bar{\nu}| = |\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}'| = \bar{\nu}_M$$

* در فضای آزاد امواج وابسته به تابش الکترومغناطیسی با طول موج λ ، فرکانس $\bar{\nu}$ و سرعت انتشارشان c مشخص می‌شوند.

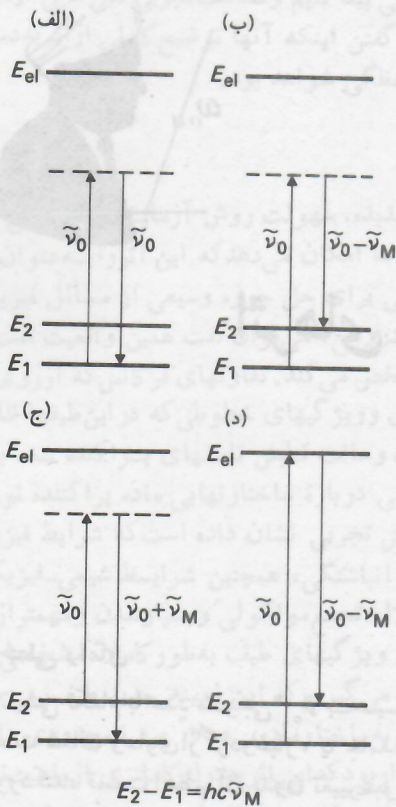
$$\lambda\nu = c.$$

در مبحث طیف بینی غالباً به جای فرکانس ν از عدد موجی $\bar{\nu} = \lambda^{-1} = \nu c^{-1}$ استفاده می‌کنند. در عمل ریاضی مربوط به امواج الکترومغناطیسی کاربرد فرکانس زاویه‌ای $\omega = 2\pi\nu = 2\pi c\bar{\nu}$ مناسبتر است. کمیت‌های $\bar{\nu}$ ، ν و ω کمیت‌های مناسبی هستند.

گاهی اوقات از این جا به جاییهای عدد موجی به نام اعداد موجی رامان یاد می‌شود. بنا به قرارداد، $\Delta\bar{\nu}$ برای پراکندگی استوکس رامان مثبت و از آن پراکندگی آنتی استوکس رامان منفی است. برخلاف پراکندگی رامان، تابش پراکنده شده بدون تغییر عدد موجی مدتها پیش شناخته شده بود. منشأ این پراکندگی مراکز پراکنده کننده‌ای، نظیر مولکولها هستند که ابعاد آنها خیلی کوچکتر از عدد موجی تابش اولیه است و به افتخار لیرد رایلی، که ویژگیهای اصلی این پدیده را در سال ۱۸۷۱ کشف کرد، پراکندگی رایلی نام گرفته است. رایلی ثابت کرد که شدت پراکندگی متناسب با توان چهارم فرکانس تابش پراکنده شده است. پراکندگی رایلی همیشه با پراکندگی رامان همراه است و شدت آن چندین مرتبه بزرگتر از آن رامان می‌باشد. در شکل ۱ طیفهای رایلی، استوکس و آنتی استوکس رامان کربن تتراکلرید نشان داده شده است.

مکانیسم پراکندگی رایلی و رامان به سادگی قابل توضیح است. پراکندگی استوکس را در نظر بگیرید. تابش اولیه با فرکانس ω_0 با سیستم تأثیر متقابل می‌یابد؛ یک فوتون انرژی نابود می‌شود؛ سیستم بین دو تراز انرژی E_1 و E_2 ($E_2 > E_1$) جهشی به بالا انجام می‌دهد و مقداری انرژی معادل $E_2 - E_1 = \hbar\omega_M$ کسب می‌کند و فوتون جدیدی با انرژی $\hbar(\omega_0 - \omega_M)$ پراکنده می‌شود (شکل ۲ ب). در پراکندگی آنتی استوکس، سیستم بین دو تراز E_1 و E_2 ($E_2 > E_1$) جهشی به پایین انجام می‌دهد، که منتهی به آزاد شدن انرژی، $\hbar\omega_M$ ، شده و فوتون جدیدی با انرژی $\hbar(\omega_0 + \omega_M)$ پراکنده می‌شود (شکل ۲ ج). در پراکندگی رایلی آغاز و پایان جهش سیستم به یک تراز انرژی است و متعاقباً بودی فوتون اولیه با انرژی $\hbar\omega_0$ ، فوتون جدیدی با همین انرژی پراکنده می‌شود (شکل ۲ الف).

بجز مواردی که مقادیر بسیار کوچک ω_M دخالت داشته باشند، فقط مطالعه پراکندگی استوکس عملی است زیرا جمعیت گرمایی حالت‌های انرژی پراکنده شده، که حالت‌های آغازی در پراکندگی آنتی استوکس اند، با افزایش ω_M به طرز نمایی تنزل می‌یابد. از این رو



شکل ۲. ترازهای انرژی دخیل در (الف) پراکندگی رابلی؛ (ب) پراکندگی استوکس رامان؛ (ج) پراکندگی آنتی استوکس رامان، و (د) پراکندگی رزونانس استوکس رامان.

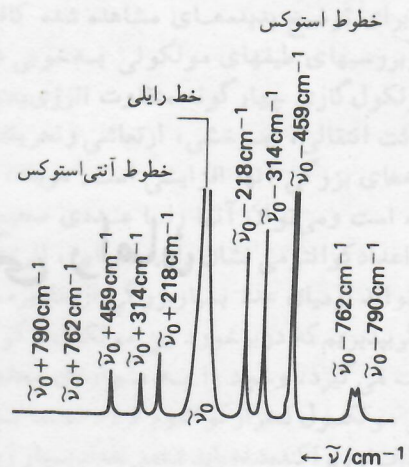
پذیرند. بدین ترتیب، شدت پراکندگی رامان با تعداد ذرات پراکنده کننده متناسب خواهد بود. شدت پراکندگی استوکس رامان، همانند سایر فرایندهای پراکندگی، با توان چهارم فرکانس تابش پراکنده شده، یعنی با $(\omega_0 - \omega_M)^4$ نیز متناسب است.

سطح مقطع پراکندگی، σ ، روشی مناسب در توصیف بهره پراکندگی رامان است و به صورت توان از دست رفته از باریکه تابش اولیه بر اثر پراکندگی نسبت به توانی که از سطح واحد عمود بر راستای انتشار باریکه می گذرد، تعریف می شود.

مقدار σ نوعاً در حدود $10^{-22} m^2$ است. بنابراین روشن است که فقط کسر بسیار کوچکی از تابش تابانده شده به پراکندگی رامان تبدیل می شود.

مکانیک کوانتومی $[\alpha]_{fi}$ را به ویژگیهای ترازهای انرژی سیستم مربوط می سازد. از بررسیهای تقارن می توان نتیجه گیری کرد که در مورد کدام جهشها $[\alpha]_{fi}$ صفر نیست، و بنابراین در طیف بینی رامان فعال خواهند بود. رابطه مربوط به $[\alpha]_{fi}$ شامل جملاتی است که در مخرج کسر خود دارای اختلاف $(\omega_{e1} - \omega_0)$ می باشند و $\hbar\omega_{e1}$ انرژی یک حالت الکترونی مجزای سیستم فوق حالت پایه است. بانزدیک شدن ω_0 به ω_{e1} جمله موجود در $[\alpha]_{fi}$ به سرعت افزایش یافته و موقعی که $\omega_0 = \omega_{e1}$ شود، به حداکثر مقدار خود می رسد. زمانی که این شرط برقرار شد، مخرج کسر برابر صفر و $[\alpha]_{fi}$ بینهایت

شدت



شکل ۱. طیفهای رابلی و رامان کربن تتراکلرید (مایع) که با تابش 487.99 نانومتری لیزر آرگون ($\tilde{\nu}_0 = 2087 cm^{-1}$) برانگیخته شده اند.

طیف آنتی استوکس، به استثنای جابه جاییهای کوچک رامان، بسیار ضعیف است.

یادآوری می شود که الزامی ندارد $\hbar\omega_0$ با اختلاف انرژی بین دو حالت مجزای سیستم پراکنده کننده برابر باشد. فوتون $\hbar\omega_0$ به مفهوم خاص طیفی، جذب نمی شود و سیستم را به حالت انرژی مجزای بالاتری نمی برد. نقش تابش اولیه آن است که اختلالی در سیستم ایجاد کند و جهشی بین دو تراز به وجود آورد که اختلاف انرژی آنها، $\hbar\omega_M$ ، هیچ ارتباط خاصی با $\hbar\omega_0$ ندارد. به همین دلیل است که قواعد انتخاب در طیف بینی رامان، با قواعد انتخاب طیف بینی زیر قرمز و الکترونی، که در هر دوی آنها جذب مستقیم تابش دخالت دارد، متفاوت خواهد بود.

با تقریب مرتبه اول، ممان جهش دوقطبی الکتریکی $[P^{(1)}]_{fi}$ وابسته به جهش القایی از حالت اولیه i ، به حالت پایانی f ، با رابطه خطی زیر داده می شود:

$$[P^{(1)}]_{fi} = [\alpha]_{fi} \cdot E$$

که در آن E شدت میدان الکتریکی تابش اولیه با فرکانس ω_0 و $[\alpha]_{fi}$ قطبش پذیری جهش است.

شدت پراکندگی رامان با $[P^{(1)}]_{fi}^2$ و بنابراین با $[\alpha]_{fi}^2$ و E^2 متناسب است و از این رو با چگالی شار تابشی I ، تابش فرودی متناسب می باشد. از آنجا که فاز پراکندگی رامان برای مولکولهای مختلف متفاوت است، تابش پراکنده شده ناهمدوس بوده و لذا شدتهایی که از جانب تک تک مولکولها پراکنده می شود، جمع

* مقدار انرژی تابشی که از میان سطحی به مساحت واحد عمود بر راستای انتشار و در یک ثانیه می گذرد اصطلاحاً چگالی شار تابشی یا چگالی شار سطح I ، نامیده می شود و با E^2 یعنی دامنه شدت میدان الکتریکی یک موج تخت-قطبیده ارتباط دارد.

$$I = \frac{1}{4} C_0 \epsilon_0 E_0^2$$

دوقطبی الکتریکی القایی - اختلاط فرکانس

دوقطبی الکتریکی، p ، القا شده در مولکول توسط میدان الکتریکی، با سری توانی زیر به شدت میدان الکتریکی، E ، مربوط می شود.

$$p = \alpha \cdot E + \beta : E^2 + \gamma : E^3 + \dots$$

در این رابطه α قطبش پذیری، β فوق قطبش پذیری، و γ دومین فوق قطبش پذیری است. مرتبه بزرگی این کمیتها عبارت انداز

$$\alpha = 10^{-40} CV^{-1} m^2;$$

$$\beta = 10^{-50} CV^{-2} m^3;$$

$$\gamma = 10^{-60} CV^{-3} m^4.$$

با چنین مقادیری، برای آنکه سهم جمله درجه دوم يك درصد جمله خطی باشد، شدت میدان الکتریکی لازم باید در حدود $10^8 Vm^{-1}$ (چگالی شارتابشی $10^{12} Wm^{-2}$)، و برای آنکه سهم جمله درجه سوم يك درصد جمله خطی باشد، شدت میدان الکتریکی باید در حدود $10^{10} Vm^{-1}$ (چگالی شارتابشی $10^{14} Wm^{-2}$) باشد. چنین شدت میدانهایی کاملاً نزدیک به شدت میدانهایی است که موجب یونش می شوند - گاهی اوقات متأسفانه چنین است.

قطبش ماکروسکوپی، P ، يك محیط عبارت از میانگین جمعی ممانهای دوقطبی میکروسکوپی مولکولها در واحد حجم است. رابطه P با شدت میدان الکتریکی E را می توان با سری توانی زیر بیان کرد

$$P = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} : EE + \chi^{(3)} : EEE$$

که در آن $\chi^{(n)}$ حساسیت پذیری ماکروسکوپی مرتبه n محیط می باشد. اگر اثرهای موضعی میدان صرف نظر شود، خواهیم داشت

$$\chi^{(1)} = N\alpha; \chi^{(2)} = N\beta; \chi^{(3)} = N\gamma;$$

که در آن N حجم کلی مولکولها در واحد حجم است.

چنانکه دو موج الکترومغناطیسی، که بستگی میدانهای الکتریکی آنها با زمان به صورت $E_1 = E_1^0 \cos \omega_1 t$ و $E_2 = E_2^0 \cos \omega_2 t$ است، به سیستمی برخورد کنند، هر يك دوقطبی القایی خطی با مرتبه اول مربوط به خودرا، یکی با فرکانس ω_1 و دیگری با فرکانس ω_2 ایجاد خواهد کرد. ولی، در مرتبه دو، دوقطبیهای دیگری ایجاد می شود که فرکانس آنها ترکیبهای خطی از ω_1 و ω_2 اند. در مورد امواج همدموس حاصل از منابع لیزری، دامنههای میدان الکتریکی را باید به هم افزود و سپس مجدور کرد تا وابستگیهای دوقطبیهای القایی مرتبه دو به زمان به دست آید. در اینجا $(E_1^0 \cos \omega_1 t + E_2^0 \cos \omega_2 t)$ جملات مجدوری مانند $E_1^0 \cos^2 \omega_1 t$ به دست می دهد که می تواند به $\frac{1}{2} E_1^0 (1 + \cos 2\omega_1 t)$ تبدیل شود. و يك جمله ضربدری $E_1^0 E_2^0 \cos(\omega_1 \pm \omega_2) t$ که می تواند به $2 E_1^0 E_2^0 \cos \omega_1 t \cos \omega_2 t$ تبدیل گردد. بدین ترتیب دوقطبیهای القایی مرتبه دو وابسته به زمان با فرکانسهای ω_1 ، $2\omega_1$ ، $2\omega_2$ ، $\omega_1 + \omega_2$ وجود خواهند داشت و اصطلاحاً گفته می شود که رزونانس ناخطی وابسته به زمان این سیستم، فرکانسهای اولیه را با هم مخلوط می کند. در مرتبه سه احتمالات مخلوط شدن بسیار بیشتری وجود دارد. برای سه فرکانس برخوردی اولیه ω_1 ، ω_2 ، و ω_3 ، ترکیب مشخص امکان پذیر است. چنانکه فقط دو فرکانس مشخص دخیل باشند، ترکیبهای ممکن شامل $\omega_1 - \omega_2 = 2\omega_3$ و $\omega_1 + \omega_2 - \omega_3 = 2\omega_3$ است که منتهی به CARS می شود، و $\omega_1 + \omega_2 - \omega_3 = \omega_3$ که به SRGS منجر می شود.

نمی شود، زیرا $[\alpha]_{fi}$ شامل پهنای نوار Γ_{ei} وابسته به ω_{ei} نیز هست. این قبیل رزونانسهای الکترونی می تواند موجب افزایش شدت پراکندگی رامان تا حد 10^5 برابر شود؛ میزان این افزایش به نزدیکی ω با ω_{ei} بستگی دارد.

پراکندگی رزونانس رامان (RRS)* انتخابی است. تنها ارتعاشهایی تشدید می یابند که تغییرات مولکولی در حالت برانگیخته الکترونی را تقلید کنند. این ویژگی بخصوص در مطالعه مولکولهای پیچیده ارزشمند است، زیرا انتخاب صحیح ω ، خصلت ساختاری خاصی را قادر می سازد تا برجسته شود.

طیف بینی ناخطی رامان

دسترس پذیر شدن لیزرهای ضربانی با چگالی شارتابشی زیاد، به کشف چند پدیده نودر پراکندگی نور انجامیده است، که تمام آنها عموماً به اثر رامان وابسته اند. منشأ این پدیدهها در حساسیت ناخطی سیستمها به شدتهای میدان الکتریکی بزرگ وابسته به این قبیل لیزرها نهفته است. در اینجا به توضیح چهار اثر ناخطی رامان می پردازیم. دو تا از این پدیدهها پراکندگی فوق رامان و فوق رامان دوم نام دارند و هنگامی ایجاد می شوند که لیزری با فرکانس ω و چگالی شارتابشی کافی به نمونه ای بتابد. دو پدیده دیگر، یعنی پراکندگی همدموس آنتی استوکس (یا استوکس) رامان و طیف بینی تقویتی (یا تضعیفی) تهییجی رامان، زمانی حادث می شود که دو لیزر با فرکانسهای ω_1 و ω_2 و چگالی شارتابشی کافی بر نمونه ای فرود آیند.

پراکندگی فوق رایلی و فوق رامان. هنگامی که لیزری با فرکانس ω و چگالی شارتابشی به قدر کافی زیاد، بر نمونه ای بتابد، پراکندگی را می توان در فرکانسهای 2ω (پراکندگی فوق رایلی و $\omega_M \pm 2\omega$) (پراکندگی استوکس و آنتی استوکس فوق رامان) مشاهده کرد. تابش فرودی چگالی کافی و زیادی از فوتونها را فراهم می سازد به نحوی که نابودی همزمان دو فوتون، هر يك به انرژی $\hbar\omega$ و ایجاد فوتون جدیدی به انرژی $\hbar(2\omega \pm \omega_M)$ یا $2\hbar\omega$ اتفاق می افتد (شکل ۳).

این پدیدهها به همان جهش القایی مرتبه دوم، که با رابطه زیر داده می شود،

$$[P^{(2)}]_{fi} = \frac{1}{4} [\beta]_{fi} : E^2$$

وابسته اند. در این رابطه $[\beta]_{fi}$ فوق قطبش پذیری جهش E شدت میدان الکتریکی تابش فرودی در ω است. چگالی شارتابشی زیاد لیزر، شدت میدان الکتریکی کافی ایجاد می کند تا مطمئن سازد که مقدار $[P^{(2)}]_{fi}$ شدتی قابل مشاهده می دهد. این شدت متناسب با $[P^{(2)}]_{fi}$ است و لذا به E^4 یا I^2 بستگی دارد. پراکندگی فوق رامان، نظیر پراکندگی رامان، ناهمدوس بوده و متناسب با تعداد گونه های پراکنده کننده می باشد.

جای شگفتی است که قواعد انتخاب در پراکندگی فوق رامان، با قواعد انتخاب برای پراکندگی رامان متفاوت است و در برخی

۱. RRS مخفف Resonance Raman Scattering است. - م.

که در آن γ_i [۷] فوق قطبش پذیری دوم جهش است. این همان دو $3\omega_0$ (پراکندگی فوق رایلی سوم) و $3\omega_0 \pm \omega_M$ (پراکندگی استوکس و آنتی استوکس فوق رامن دوم) پراکندگی ایجاد می کند، اما شدت آنها فوق العاده پایین است، و به همین دلیل از پراکندگی مرتبه سوم بهره وری نشده است.

بهررواشکال دیگری از پراکندگی مرتبه سوم هم وجود دارد که محدودیتهای شدت در مورد آن وجود ندارد و از نظر طیفی اهمیت قابل ملاحظه ای پیدا کرده است. اکنون به دو نوع از این پراکندگی اشاره می کنیم: پراکندگی همدوس آنتی استوکس رامن CARS^۱ (و همراه آن پراکندگی همدوس استوکس رامن CSRS^۲) و طیف بینی تقویتی یا تضعیفی ضد تهییجی رامن، SRGS یا (SRLS)^۳. CARS و CSRS. هنگامی که دوبار یک لیزر با فرکانسهای ω_1 و ω_2 ($\omega_1 > \omega_2$) در فضا و زمان در سیستمی برهم منطبق شوند، و چگالی شار تابشی آنها به اندازه کافی بزرگ باشد، فرکانسهایی به وجود می آید که در میان آنها یکی از نوع $\omega_1 - \omega_2$ ، و معمولاً با شدت کم است. با وجود این، اگر فرکانس ω_2 طوری تنظیم شود که $\omega_1 - \omega_2 = \omega_M$ باشد، آن گاه فرکانس تابش پراکنده شده برابر $\omega_1 + \omega_M$ خواهد بود. این تابش بسیار پر شدت است و نسبت به ω_1 تابش آنتی استوکس رامن می باشد. از آنجا که این تابش همدوس نیز هست، پراکندگی همدوس آنتی استوکس رامن یا CARS نامیده می شود. بدیهی است که اگر ω_2 در محدوده کافی از فرکانسها در نزدیکی ω_1 تنظیم شود، تمام فرکانسهای فعال در رامن $\omega_{M1}, \omega_{M2}, \omega_{M3}$ و غیره، هنگامی که شرایط

$$\omega_1 - \omega_2 = \omega_{M1} \quad \text{و} \quad \omega_1 - \omega_2 = \omega_{M2}$$

الی آخر برقرار شد، پی در پی مشاهده خواهند شد. طیف کامل CARS شامل نوارهای پر شدت مربوط به فرکانسهای رامن فعال میسستم خواهد بود که بر زمینه ضعیفی قرار دارند.

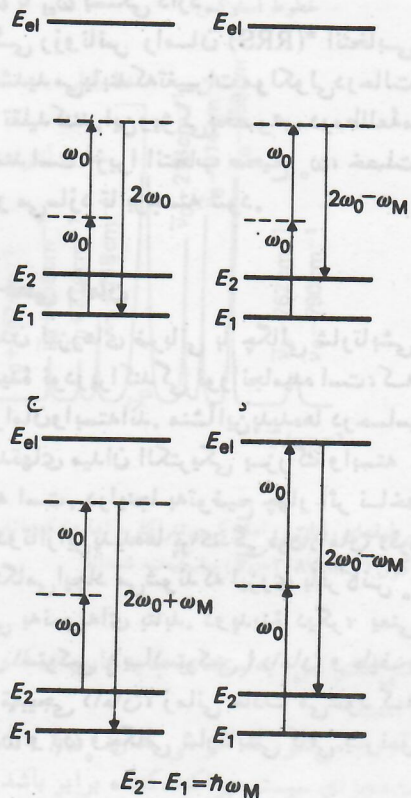
$2\omega_2 - \omega_1$ فرکانس جدید دیگری است که مربوط به $\omega_2 - \omega_M$ می شود و این زمانی است که $\omega_1 - \omega_2 = \omega_M$ می باشد. این تابش نسبت به ω_2 تابش استوکس است و پراکندگی همدوس استوکس رامن CSRS^۲ نام گرفته است. CSRS را می توان با ثابت نگهداشتن فرکانس ω_2 و تغییر دادن ω_1 مورد تحقیق قرارداد.

مکانیک کوانتومی آشکار می سازد که در میان عوامل سهیم در $\chi^{(3)}$ و بنابراین سهیم در قطبش توده ای جملاتی هستند که مخرج آنها شامل $(\omega_1 - \omega_2) - \omega_M$ است. بدیهی است زمانی که $\omega_1 - \omega_2 = \omega_M$ می باشد، این قبیل جملات خیلی بزرگ می شوند اما نامحدود هم نمی شوند، یعنی مخرج کسر صفر نمی شود، زیرا مخرج شامل پهنای نوار Γ_M ، وابسته به فرکانس مولکولی ω_M نیز هست. این رزونانس، برخلاف رزونانسهایی که بیشتر در مورد پراکندگی رامن و فوق رامن از آنها یاد شد، ترازهای انرژی

۱. CARS مخفف Coherent Anti-stokes Raman Scattering است. - م.
۲. CSRS مخفف Coherent Stokes Raman Scattering است. - م.
۳. SRGS و SRLS مخفف anti-stimulated Raman gain or loss spectroscopy است. - م.

۴. CSRS را معمولاً سی سرز تلفظ می کنند.

الف ب



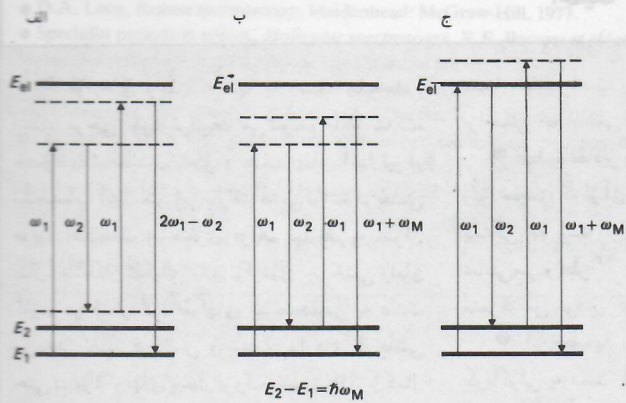
شکل ۳. ترازهای انرژی دخیل در (الف) پراکندگی فوق رایلی، (ب) پراکندگی استوکس فوق رامن، (ج) پراکندگی رزونانسی استوکس فوق رامن (رزونانس شامل $2\omega_0$).

سیستمها جهشهایی که در رامن فعال اند و نه در زیر قرمز، در فوق رامن فعال هستند. به هر حال، شدت پراکندگی فوق رامن چندین بار کوچکتر از پراکندگی خطی رامن است، و لذا، علی رغم اطلاعات بدیعی که می تواند فراهم سازد، پراکندگی فوق رامن تا به حال کاربرد محدودی داشته است.

مکانیک کوانتومی، $[\beta]_{fi}$ را به ویژگیهای ترازهای انرژی میسستم مربوط می سازد و معلوم می کند که $[\beta]_{fi}$ شامل کسرهایی است که در مخرج آنها $(\omega_1 - \omega_2)$ و $(\omega_{e1} - 2\omega_0)$ وجود دارد. لذا افزایش رزونانسی در صورتی ممکن می شود که ω_0 یا $2\omega_0$ به ω_{e1} نزدیک باشد. رزونانس متفرد شدت پراکندگی فوق رامن راتا حد 10^5 و رزونانس دوتایی تا حد 10^9 برابر افزایش می دهد. شکل ۴ کیفیت و شدت قابل حصول طیفهای رزونانس فوق رامن را نشان می دهد.

پراکندگی فوق رایلی و فوق رامن مرتبه دوم. همان جهش مرتبه سوم $P^{(3)}$ با رابطه زیر داده می شود

$$P^{(3)}_{fi} = \frac{1}{\epsilon} [\gamma]_{fi} : E^3$$



شکل ۵. ترازهای انرژی دخیل در: (الف) پراکندگی مرتبه سوم در $\omega_1 - \omega_2$; (ب) CARS; (ج) RECARS.

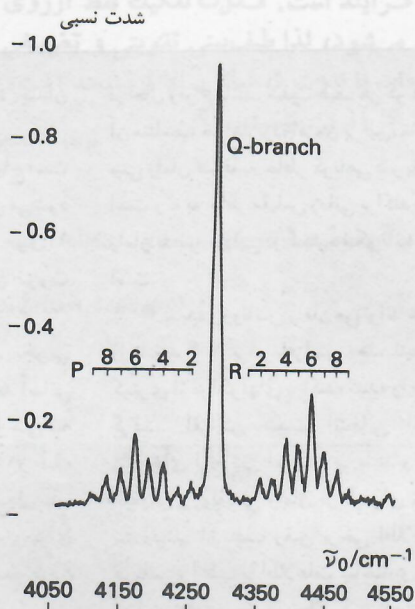
CARS در مقایسه با پراکندگی رامان معمولی چندین مزیت دارد:

- به علامتهای بسیار قوی می توان دست یافت. این علامتها غالباً در حدود 10^5 برابر بزرگتر از شدتهای رامان معمولی است.
- پراکندگی در باریکه همدوسی ایجاد می شود که واگرایی آن خیلی کوچک است لذا بهره جمع آوری علامت و تمایز فضایی آن از فلورسانس، لومینسانس و نشر گرمایی عالی است.
- مقدار نمونه لازم بسیار کم است و تفکیک فضایی به مقدار منطقی میسر است. قدرت تفکیک محدود به پهناهای طیفی فرکانسهای لیزر ω_1 و ω_2 می شود و به تکفام کننده نیازی نیست.
- با وجود این، اشکالاتی هم وجود دارد
- شدت CARS به مجذور غلظت بستگی دارد و بنابراین برای آشکارسازی گونه هایی که غلظت آنها کم است، روش حساسی به شمار نمی آید.

- شکل نوارها اغلب تغییر می کند.
- زمینه غیر رزونانسی می تواند مشکل ساز باشد.
- نمونه ها به واسطه باریکه های پرتوان و متمرکز لیزر، مستعد آسیب دیدن هستند.

- به استثنای گازها، حفظ همدوسی لازم باریکه های لیزر در بیش از فواصل کوتاه دشوار است.

SRGS و SRLS (یا طیف بینی معکوس رامان). هنگامی که دوباریکه لیزر با فرکانسهای ω_1 و ω_2 ($\omega_1 > \omega_2$) در یک نمونه از نظر زمان و فضا برهم منطبق شوند، چنانچه $\omega_2 = \omega_1 - \omega_M$ باشد که ω_M یک فرکانس فعال در رامان نمونه است، شدت ω_2 تقویت و شدت ω_1 تضعیف می شود. به طور کلی، افزایش شدت در فرکانس ω_1 و کاهش شدت در ω_2 به طور نمایی صورت می گیرد. ولی اگر تغییرات شدت کوچک باشد، یعنی اگر از لیزر هایی با توان کم استفاده شود، تقویت جزء به جزء شدت در ω_2 ، با حاصل ضرب توان لیزر در ω_1 ، طول برهم کش و ضریب تقویت وابسته به ω_M ، بستگی خطی پیدا می کند. این ضریب تقویت با سطح مقطع دیفرانسیلی زمان برای ω_M ، زیادی جمعیت تراز E_2 نسبت به جمعیت E_1 تناسب مستقیم، و با Γ_M ، پهنای خط وابسته به ω_M ، نسبت معکوس



شکل ۴. طیف رزونانس فوق رامان NH_3 (۳ اتمسفر) در ناحیه نوار ترکیبی $\nu_2 + \nu_1$. نمونه با تابش ν_0 حدود 25000 cm^{-1} (یا 400 nm) پراکنگ شده است و پراکندگی مشاهده شده در مجاورت 5000 cm^{-1} (200 nm) مربوط به نوار جذبی الکترونی، به واسطه $(\nu_0 - 2\nu_1)$ در مخرج موجب تشدید شده است. شدت این طیف ضعیفتر از RRS خطی مشاهده شده است.

الکترونی را در بر نمی گیرد، بلکه ترازهای انرژی ارتعاشی (یا چرخشی) در آن دخالت دارند. بنابراین CARS را می توان ناشی از نوسانگرهایی دانست که دامنه آنها، به واسطه وجود یک نیروی محرک در $\omega_1 - \omega_2 = \omega_M$ بسیار بزرگ است. افزایش بیشتر شدت علامت CARS در صورتی رخ می دهد که ω_1 یا ω_2 (یا هر دو) به فرکانسهای جذبی الکترونی نزدیک باشند. شدت رزونانس CARS یا RECARS به دلیل وجود جملاتی در $\chi^{(3)}$ است که مخرج آنها دارای جملات تفریقی از نوع $(\omega_{e1} - \omega_1)$ و $(\omega_{e1} - \omega_2)$ باشند.

مکانیسم این نوع پراکندگی مرتبه سوم در شکل ۵ نشان داده شده است. ملاحظه می شود که CARS در مجموع عبارت از دو فرایند رامان پی در پی است، یکی استوکس و دیگری آنتی استوکس. حالت های آغازی و پایانی سیستم یکی است. در مجموع تبادل انرژی بین سیستم و تابش صورت نمی پذیرد. سیستم تنها به عنوان عاملی برای انتقال انرژی بین باریکه های لیزر ω_1 و ω_2 عمل می کند. چنین فرایندی پادامتری یا غیرفعال نامیده می شود. پراکندگی رامان و فوق رامان، غیر پارامتری یا فعال اند زیرا انرژی سیستم در این دو فرایند تغییر می کند.

یک بررسی کمی نشان می دهد که شدت CARS به متغیرهای زیر بستگی دارد: به مجذور چگالی شار تابشی ω_1 ، به طور خطی به چگالی شار تابشی ω_2 ، به مجذور تعداد گونه های پراکنده کننده، سطح مقطع رامان، و طول برهم کش. تعجبی ندارد که این قواعد انتخاب برای پراکندگی رامان هستند.

اهمیت طیف بینی رامان

در حال وقوع باشد، شدت طیف هر گونه‌ای با غلظت آن متناسب خواهد بود. افزون بر این، محدودیت طیف بینی رامان صرفاً به خاطر کوتاهی ضربان جستجوگر است و نه به خاطر مقیاس زمانی پراکندگی. طیف بینی رامان با ضربانهای در گستره پیکو ثانیه به دست آمده است.

● پدیده رزونانس رامان می‌تواند شدتهای رامان را تا حد 10^5 برابر افزایش دهد، نتیجتاً غلظتهای کمتری از مولکولهای پراکنده کننده را می‌توان به کار گرفت. افزایش شدت انتخابی است. برخی شیوه‌های ارتعاشی افزایش می‌یابند و برخی نه. لذا طیفهای رزونانسی رامان از طیفهای رامان معمولی ساده‌ترند. از دست رفتن برخی اطلاعات در مورد فرکانس، اغلب با اطلاعات ساختاری دیگری که از افزایش انتخابی می‌توان استنتاج کرد، جبران می‌شود. از آنجا که اثر رزونانس رامان مستلزم حالت‌های برانگیخته الکترونی است، می‌تواند درباره این حالتها اطلاعاتی فراهم نماید.

● در موارد خاصی روشهای دیگری برای افزایش شدت موجود است. دو نمونه مهم آن عبارت‌اند از: پراکندگی فزون یافته رامان از مولکولهایی که بر سطح اجسام جذب شده‌اند و استفاده از الیاف نوری. ● اثرهای ناخطی رامان، نظیر طیف بینی فوق رامان، CARS، و طیف بینی تقویتی و تضعیفی رامان، نه فقط مکمل طیف بینی رامان معمولی هستند، بلکه در بعضی موارد می‌توانند اطلاعات طیفی تازه‌ای در اختیار بگذارند.

نسبتاً ضعیف است و برای جسم حل شده چندان مزاحمتی ایجاد نمی‌کند.

● فقط به مقادیر بسیار کمی از نمونه احتیاج است زیرا حجمی که از آن پراکندگی رامان حاصل می‌شود بستگی به استوانه‌ای از لیزر، نوعاً به طول ۱ سانتی متر و قطر 2×10^{-3} متر، دارد که بدان صورت متمرکز می‌شود.

● این طیفها را می‌توان در شرایط تجربی گوناگونی به دست آورد زیرا باریکه لیزر به آسانی متمرکز می‌شود. نمونه‌ها را می‌توان در دو یا حتی سه بعد پویید و سنجش از دور (remote sensing) و طیف بینی [از آنرا] در حال وقوع (in vivo) امکان پذیر است. در بعضی مواقع می‌توان از الیاف نوری برای رساندن باریکه لیزر به نمونه یا برای جمع کردن پراکندگی رامان استفاده کرد.

● طیف کامل استوکس رامان که جابه‌جاییهای موجود در گستره 0 تا 3500 cm^{-1} را می‌پوشاند، در ناحیه مرئی طیف واقع شده است و می‌تواند موجب تابش برانگیخته در ناحیه 400 تا 600 nm شود. بدین ترتیب، گستره کامل جهشهای چرخشی، ارتعاشی و چرخشی ناقص مولکولها با استفاده از تکنیکهای تجربی برای طیف بینی مرئی به سهولت دسترس پذیر می‌شود. مواد سازنده سل می‌تواند ساده باشد، و آشکار سازهای خوب به سهولت در دسترس‌اند.

● مقیاس زمانی تحول رامان در حدود 10^{-15} ثانیه است. لذا در سیستمهایی که تبادل شیمیایی سریع

● نوارهای رامان نه تنها به وسیله جابه‌جایی اعداد موجی خود توصیف می‌شوند، بلکه شدت، خصوصیات قطبش، شکل و نصف پهنای آنها نیز از مشخصات آنهاست. این پارامترها می‌توانند در بعضی موارد اطلاعات ساختاری فراهم سازند. به عنوان مثال، ساختار تفکیک شده نوارهای چرخشی رامان گازها در فشار کم، طولهای پیوند دقیقی به دست می‌دهد؛ تغییر فرکانس و شدت نوارهای ارتعاشی حتی در مولکولهای بسیار بزرگ نظیر DNA، با کمال تعجب، نسبت به تغییر صورتبندی و برهم کنشهای بین مولکولی حساس‌اند و معلوم شده است که طیفهای رامان همصورت‌های فعال نوری، تفاوتی ظریف دارند.

● عوامل حاکم بر شدت نوارها در طیف بینی رامان متفاوت از عوامل ذی ربط در طیف بینی جذبی زیر قرمز است. از این رو، در بعضی موارد، حتی موقعی که جهشی اصولاً هم در رامان و هم در زیر قرمز فعال است، در طیف رامان آسانتر مشاهده می‌شود. مثلاً، پیوندهای جور هسته مانند C-C و S-S در محیطهای مولکولی متقارن نوارهای رامان کاملاً قوی می‌دهند، اما در زیر قرمز خیلی ضعیف‌اند.

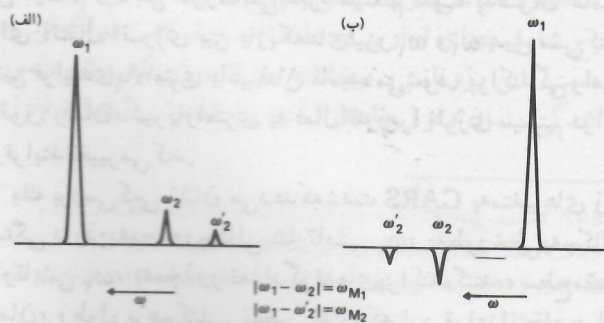
● شدت پراکندگی رامان مستقیماً با غلظت گونه‌های پراکنده کننده متناسب است. این امر در مطالعات تجزیه‌ای کمی حائز اهمیت است.

● هر نمونه‌ای، چه بزرگ و چه کوچک، از نظر نوری کامل یا ناقص، بیرنگ یا رنگین، را می‌توان مطالعه کرد. طیفهای رامان را می‌توان از حل شونده‌ها در محلول آبی به دست آورد، زیرا طیف رامان آب

طیفهای تقویتی و تضعیفی رامان همان ویژگیهای طیفهای رامان معمولی را دارند، یعنی دارای همان قواعد انتخاب و ویژگیهای قطبش، و شدت متناسب با غلظت هستند. برخلاف CARS، هیچ

دارد. تضعیف جزء به جزء شدت در ω نیز متناسب با توان لیزر در ω_p ، طول برهم کنش و ضریب تضعیف، که خود متناسب با ضریب تقویت است، می‌باشد.

بدین ترتیب، با جاروب کردن ω_p در محدوده فرکانسهایی که پایتتراز ω_p واقع‌اند، تمام فرکانسهای فعال در رامان سیستم را می‌توان در طیف تقویتی تهیه‌ی رامان (SRGS) مشاهده کرد که در طرف استوکس ω_s قرار دارد (شکل ۶ الف). این پدیده را از آن جهت تهیه‌ی توصیف کرده‌اند که حضور تابش ω_p ، تبدیل ω_p به ω_s را تهیه‌ی می‌کند. چنانکه ω_p بزرگتر از ω_s شود، $\omega_s = \omega_p - \omega_M$ باشد، آن گاه ω_p تقویت و ω_s تضعیف می‌شود. بنابراین با جاروب کردن ω_p ، از طریق فرکانسهای فوق ω_s ، تمام فرکانسهای رامان سیستم را می‌توان به صورت طیف تضعیفی تهیه‌ی رامان (SRLS) در طرف آنتی استوکس ω_s مشاهده کرد (شکل ۶ ب). این پدیده را گاهی طیف بینی معکوس رامان (IRS) می‌نامند.



شکل ۶. نمایش نموداری: (الف) SRGS، (ب) SRLS

۱. SRGS مخفف Stimulated Raman Gain Spectrum است. - م.

۲. SRLS مخفف Stimulated Raman Loss Spectrum است. - م.

۳. IRS مخفف Inverse Raman Spectroscopy است. - م.

- D. A. Long, *Raman spectroscopy*, Maidenhead: McGraw-Hill, 1977.
- Specialist periodical report, *Molecular spectroscopy*, R.F. Barrow et al (eds), Vo16 (and earlier volumes). London: The Chemical Society, 1979.
- NATO ASI series C no 93: *Nonlinear Raman spectroscopy and its chemical applications*, W. Kiefer and D.A. Long (eds). Dordrecht: D. Reidel, 1982.
- Proceedings of the 11th international conference on *Raman spectroscopy*, R.J. H. Clark and D.A. Long (eds). Chichester: John Wiley & Sons, 1988.
- *Advances in spectroscopy*, R.J.H. Clark and R.E. Hester (eds), Vols 1-15. Chichester: John Wiley & Sons, 1975 onwards.
- *Biological applications of Raman spectroscopy*, T. G. Spiro (ed), Vols 1-3. New York: John Wiley & Sons, 1987-88.

زمینه رزونانسی ثبت نمی‌شود، شکل نوارها تغییر نمی‌کند، و انطباق فازذاتی این فرایند است. قدرت تفکیک فقط از روی پهنای خط لیزرها تعیین می‌شود، لذا طیف‌بینی تقویتی و تضعیفی رامان، به ویژه در مطالعات با قدرت تفکیک بالا ارزشمند است. به علاوه، فلورسانس مشکل‌آفرین نیست.

ترجمه مسعود حسن‌پور

- Linear and nonlinear Raman effects; the principles
D. A. Long
Chemistry in Britain, June 1989

در هفتم نوامبر در تیروجیرامالی در ایالت تامیل نادو در هندوستان به دنیا آمد. پدرش استاد فیزیک و ریاضی کالج ۸۷۷ دروزا گایانام بود.
برای تحصیلات عالی به کالج برزیدنسی واقع در شهر مدرس رفت.
درجه کارشناسی خود را دریافت کرد و نشان طلای مربوط به اجرازرتبه اول را گرفت.
اولین مقاله علمی خود را در مجله فلسفی (لندن) منتشر ساخت.
درجه کارشناسی ارشد خود را با رتبه عالی دریافت کرد. در همین سال با لوکاسونداری امال ۱۳۵ ساله ازدواج کرد و به اتفاق وی به کلکته رفت تا به عنوان جوانترین دستیار حسابرس کل به خدمت اداره دارایی در آید. یک هفته پس از استخدام به «انجمن هندی ترویج علم» رفت و به عنوان کار دوم صبحها و شبها و روزهای تعطیل در آنجا مشغول پژوهشهای علمی شد. نمره این پژوهش نهمه وقت انتشار ۳۰ مقاله علمی طی ده سال بود.
از اداره دارایی استعفا کرد و به اسنادی کرسی فیزیک در دانشگاه کلکته منصوب گردید و تا سال ۱۹۳۳ در این مقام بود. وی در همین سال به عنوان دبیر انجمن ترویج علوم هند انتخاب شد.
جهت شرکت در کنگره دانشگاههای امپراتوری بریتانیا که در آن سال در آکسفورد برگزار می‌شد برای اولین بار به خارج از هند مسافرت کرد.
به عضویت انجمن سلطنتی لندن انتخاب شد و در همین سال به عنوان نماینده مردم هند در جشن یکصدمین سال انستیتوی فرانکلین بنسلیوانیا حضور یافت و مدت چهار ماه در انستیتوی نکتولوژی کالیفرنیا به عنوان استاد مدعو گذراند.
مجله فیزیک هند را با سمت سردبیری منتشر کرد.
برای اولین بار در ۲۸ فوریه «اثر رامان» را کشف کرد.
دولت بریتانیا در هند به او لقب «Sir» داد، اما رامان که یک میهن پرست تندرو بود از پذیرش این لقب امتناع ورزید. وی در همین سال از انجمن سلطنتی مدال هیوز را دریافت کرد.
به خاطر کشف «اثر رامان» موفق به دریافت جایزه نوبل در فیزیک شد.
مدیریت انستیتوی علمی هند واقع در بنگلور را پذیرفت.
فرهنگستان علوم هند را برپا کرد.
از مدیریت انستیتوی علوم هند استعفا کرد و به عنوان استاد فیزیک در بنگلور ماند.
دولت تازه به استقلال رسیده هند او را به عنوان استاد ملی برگزید. وی سپس انستیتوی علوم تراک کرد و در همین سال انستیتوی پژوهشی رامان را تأسیس کرد و در مورد اتیک کانیاها، فیزیولوژی بینایی و رنگ گلها به پژوهش پرداخت.
اولین نامزد دریافت جایزه «بهارات راتنا» یا گوهر هند شد. در همین سال جایزه لینین اتحاد جماهیر شوروی نیز به وی اعطا گردید.
باب زان بیست و سوم وی را به عضویت فرهنگستان علوم اسقفی منصوب کرد.
در ۲۱ نوامبر در محل سکونت خود بدرود حیات گفت و از خودزن و دو فرزند به جای گذاشت. رامان طی ۶۶ سال فعالیت علمی خود بیش از ۴۵۰ مقاله منتشر کرد.

۱۸۸۸

۱۹۰۱ (۱۳ سالگی)

۱۹۰۴ (۱۶ سالگی)

۱۹۰۶ (۱۸ سالگی)

۱۹۰۷ (۱۸ سالگی)

۱۹۱۷ (۲۹ سالگی)

۱۹۲۱ (۳۳ سالگی)

۱۹۲۴ (۳۶ سالگی)

۱۹۲۶ (۳۸ سالگی)

۱۹۲۸ (۴۰ سالگی)

۱۹۲۹ (۴۱ سالگی)

۱۹۳۰ (۴۲ سالگی)

۱۹۳۳ (۴۵ سالگی)

۱۹۳۴ (۴۶ سالگی)

۱۹۳۷ (۴۹ سالگی)

۱۹۴۸ (۶۰ سالگی)

۱۹۵۴ (۶۶ سالگی)

۱۹۶۱ (۷۳ سالگی)

۱۹۷۰ (۸۲ سالگی)



رامان در یک نگاه